

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-254324

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	N
B 0 5 D 7/24	3 0 1		B 0 5 D 7/24	3 0 1 T
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	1 0 3
9/00			9/00	A
27/18			27/18	J

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-89897

(22)出願日 平成8年(1996)3月21日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 鈴木 裕子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

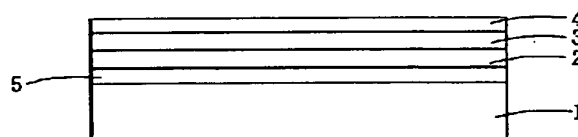
(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54)【発明の名称】 反射防止フィルム

(57)【要約】

【課題】 反射防止フィルムにおいて、ハードコート層上に形成する光学機能膜（例えば高屈折率層及び低屈折率層）がハードコート層に対して優れた密着性を有する反射防止フィルムを提供すること。

【解決手段】 透明基材フィルム上に、ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層を積層してなる反射防止フィルムにおいて、上記ハードコート層、又はハードコート層及び高屈折率層が、反応性有機珪素化合物を含有する電離放射線硬化型樹脂を主体として形成されていることを特徴とする反射防止フィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材フィルム上に、ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層を積層してなる反射防止フィルムにおいて、上記ハードコート層、又はハードコート層及び高屈折率層が、反応性有機珪素化合物を含有する電離放射線硬化型樹脂を主体として形成されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 反応性有機珪素化合物が、ハードコート層、又はハードコート層及び高屈折率層中の樹脂成分の10～100重量%を占める請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項3】 ハードコート層が、その50重量%までの量の非反応性の熱可塑性樹脂を含む請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項4】 高屈折率層が、粒径が5～50nmで、屈折率が1.65～2.7である超微粒子を含む請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項5】 表面に微細凹凸形状が形成されて、防眩性が付与されている請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項6】 高屈折率層と低屈折率層との間に、導電性無機材料を含有する導電層が形成されている請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項7】 導電層が、導電性無機材料のスパッタリングにより形成されている請求項6に記載の反射防止フィルム。

【請求項8】 導電層が、粒径が5～50nmで、屈折率が1.65～2.7である導電性微粒子と、反応性有機珪素化合物を10～100重量%含有する樹脂成分とからなる請求項6に記載の反射防止フィルム。

【請求項9】 低屈折率層が、無機化合物の層である請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項10】 低屈折率層が、SiO₂からなる層である請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項11】 低屈折率層が、真空蒸着法により形成されている請求項1に記載の反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ワープロ、コンピュータ、テレビ、プラズマディスプレイパネル等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、透明プラスチック類からなるサングラスレンズ、度付メガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラス等の表面の反射防止に優れた反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、カーブミラー、バックミラー、ゴーグル、窓ガラス、パソコン、ワープロ、プラズマディスプレイ等のディスプレイ、その他種々の商業ディスプレイ等には、ガラスやプラスチック等の透明基板が用い

られており、これらの透明基板を通して物体や文字、図形等の視覚情報を観察する場合、或いはミラーでは透明基板を通して反射層からの像を観察する場合に、これらの透明基板の表面が外光で反射して内部の視覚情報が見えにくいという問題があった。

【0003】このような透明基板の反射を防止する方法としては、従来、ガラスやプラスチックの表面に反射防止塗料を塗布する方法、ガラス・プラスチック基材等の透明基板の表面に、必要に応じてハードコート層を介して膜厚0.1μm程度のMgF₂やSiO₂等の薄膜を蒸着やスパッタリング、プラズマCVD法等の気相法により形成する方法があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、プラスチックレンズ等のプラスチック製品の表面に電離放射線硬化型樹脂を塗工してハードコート層とし、得られたハードコート層上に膜厚0.1μm程度のMgF₂やSiO₂等の薄膜を蒸着によって形成して反射防止フィルムを形成する方法では、ハードコート層に対するMgF₂やSiO₂等の蒸着薄膜の密着性が不十分であり、反射防止フィルムを繰り返し屈曲させると、これらの薄膜にクラックが入ったり、薄膜が剥離したりする等の問題がある。

【0005】近年、塗布法によって優れた品質の薄膜を得る方法として、無機又は有機超微粒子を酸性及び又はアルカリ水溶液中に分散した分散液を、基板上に塗布し、焼成する方法が提案されている。この製造方法によると、大量生産や設備コスト面では有利であるが、製造工程中に高温での焼成過程を必要とするため、プラスチック基材には成膜が不可能なこと、又、基板と塗布膜との伸縮度の違い等により皮膜の均一性が十分でなく、気相法により得られる薄膜に比較した場合に、基材に対する密着性等において依然として性能が劣り、又、熱処理に長時間（例えば、数十分間以上）を要し、生産性に劣ると云う欠点を有する。従って、本発明の目的は、反射防止フィルムにおいて、ハードコート層上に形成する光学機能性膜（例えば高屈折率層及び低屈折率層）がハードコート層に対して優れた密着性を有する反射防止フィルムを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、透明基材フィルム上に、ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層を積層してなる反射防止フィルムにおいて、上記ハードコート層、又はハードコート層及び高屈折率層が、反応性有機珪素化合物を含有する電離放射線硬化型樹脂を主体として形成されていることを特徴とする反射防止フィルムである。

【0007】本発明によれば、反射防止フィルムのハードコート層及び／又は高屈折率を、反応性有機珪素化合

物を含有する電離放射線硬化型樹脂を主体として形成することによって、光学機能性膜である高屈折率層及び低屈折率層がハードコート層に対して優れた密着性を有する反射防止フィルムを、高価で複雑な設備等を使用することなく経済的に提供することができる。更に高屈折率層と低屈折率層との間に導電層を設けることも可能である。導電層を設けることにより、本発明の反射防止フィルムには、電磁波シールド性と帯電防止性とが付与される。

【0008】

【発明の実施の形態】次に実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。図1は、本発明の反射防止フィルムの1例の断面を図解的に示す図である。この例の反射防止フィルムは、透明基材フィルム1上に、ハードコート層2、高屈折率層3及び低屈折率層4を積層した例であり、図中の符号5は必要に応じて積層される接着層又はプライマー層である。図2に示す例は、上記図1に示す例において、表面に微細凹凸形状6を設け、反射防止フィルムに防眩性を付与した例である。又、図3に示す如く、高屈折率層3と低屈折率層4との間に、必要に

応じて導電性を有する導電層7を設けることもできる。更に図4は、上記図3に示す例において、表面に微細凹凸形状6を設け、反射防止フィルムに防眩性を付与した例である。

【0009】本発明において、上記透明基材フィルムとしては、透明性のあるフィルムであればいずれのフィルムでもよく、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂

フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルベンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム等が使用できるが、一軸又は二軸延伸ポリエステルが透明性及び耐熱性に優れ、光学的に異方性が無い点で好適に用いられる。その厚みは、通常は8 μ m～1000 μ m程度のものが好適に用いられる。

【0010】図1の例において、上記透明基材フィルムの面に形成するハードコート層は、電離放射線硬化型樹脂を使用して形成する。尚、本明細書において、「ハードコート層」とは、JIS K5400で示される鉛筆硬度試験でH以上の硬度を示すものをいう。又、本発明において「高屈折率」及び「低屈折率」とは、互いに隣接する層同士の相対的な屈折率の高低をいう。導電層については、導電層を設けることによって、導電層を設けない場合に比較してより広い波長領域での反射防止効果が得られる。又、導電層の屈折率が高屈折率層の屈折率以上の高い屈折率を有することが光学特性上好ましい。導電層が高屈折率層よりも高い屈折率を有する場合に

は、元々の高屈折率層は相対的に表現するならば中屈折率層ということができるが、以下一律に高屈折率層と云うこととする。

【0011】ハードコート層を形成するのに好適な電離放射線硬化型樹脂としては、好ましくはアクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエーテル樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマー又はプレポリマー、及び反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー、並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0012】更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。

【0013】上記の電離放射線硬化型樹脂には、反応性有機珪素化合物を含有させる。該反応性有機珪素化合物としては、以下の如き化合物が挙げられる。

(1) 珪素アルコキシド

例えば、 $R_nSi(OR')_4-n$ で表される化合物であり、ここでR、R'は炭素数1～10のアルキル基を表し、m+nは4であり、m及びnはそれぞれ整数である。更に具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンター-iso-プロポキシシラン、テトラペンター-n-プロポキシシラン、テトラペンター-sec-ブトキシシラン、テトラペンター-tert-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエ

トキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキサトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0014】(2) シランカップリング剤

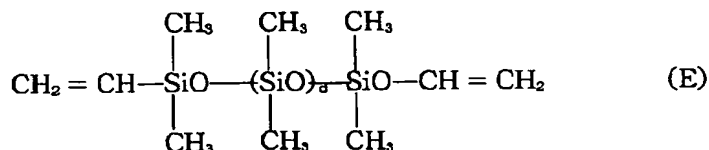
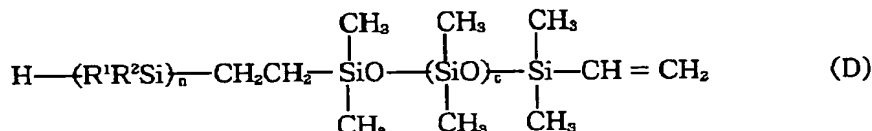
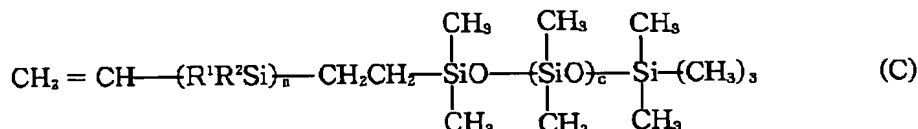
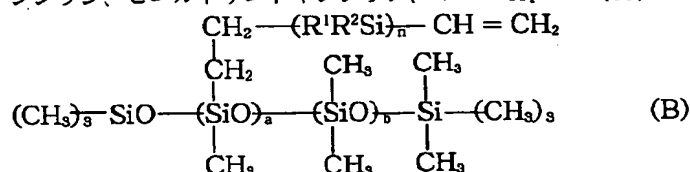
例えば、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*

* ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等が挙げられる。

【0015】(3) 電離放射線硬化性珪素化合物

電離放射線によって反応架橋する複数の基、例えば、重合性二重結合基を有する分子量5,000以下の有機珪素化合物が挙げられる。このような反応性有機珪素化合物は、片末端ビニル官能性ポリシラン、両末端ビニル官能性ポリシラン、片末端ビニル官能ポリシロキサン、両末端ビニル官能性ポリシロキサン、或いはこれらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン、又はビニル官能性ポリシロキサン等が挙げられる。具体的な化合物を例示すれば下記の通りである。

【0016】 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{R}^1\text{R}^2\text{Si})_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ (A)



(上記式中、a~d及びnは、分子量が5,000以下になる値である。)

その他の化合物としては、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシシラン化合物等が挙げられる。

【0017】本発明においては、ハードコート層は、前記電離放射線硬化型樹脂に上記の反応性有機珪素化合物を添加して形成する。電離放射線硬化型樹脂に添加する

反応性有機珪素化合物の量は、両者の合計のうちの10~100重量%であり、使用量が10重量%未満であると、その上に形成する高屈折率層及び低屈折率層の密着性向上の効果が十分ではない。又、前記(3)の電離放射線硬化性珪素化合物を電離放射線硬化型樹脂として用いる場合には、これらの化合物を単独で使用してハードコート層を形成することができる。

【0018】ハードコート層を、上記の有機珪素化合物を含む電離放射線硬化型樹脂から形成する場合、硬化時

に架橋密度が高くなりすぎると、可撓性が低下し、得られる反射防止フィルムの屈曲時にハードコート層にクラック等が入り易くなる場合がある。この場合にはハードコート層形成用組成物に、非反応性の熱可塑性樹脂を組成物全体中で約 50 重量% を占めるまでの量で混合することが好ましい。非反応性の熱可塑性樹脂の添加量が多すぎるとハードコート性が不十分になる場合がある。

【0019】非反応性樹脂としては主として熱可塑性樹脂が用いられる。特に、電離放射線硬化型樹脂としてポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートとの混合物を使用した場合には、使用する熱可塑性樹脂としてはポリメタクリル酸メチルアクリレート又はポリメタクリル酸ブチルアクリレートが、塗膜の硬度を高く保つことができる。しかも、この場合、主たる電離放射線硬化型樹脂との屈折率が近いので塗膜の透明性を損なわず、透明性、特に、低ヘイズ値、高透過率、又、相溶性の点において有利である。以上の成分からなるハードコート層の屈折率は通常 1.48 ~ 1.52 程度である。

【0020】以上の成分からなるハードコート層は、以上の成分を適当な溶剤に溶解又は分散させて塗工液とし、この塗工液を前記基材フィルムに直接塗布して硬化させるか、或いは高屈折率層を塗布した離型性フィルムに塗布して硬化させた後、適当な接着剤を用いて前記透明基材フィルムに転写させて形成することもできる。この場合、高屈折率層中の微粒子の空隙中にハードコート層の樹脂が浸透するので、高屈折率層とハードコート層の密着性が向上する。又、ハードコート層中の反応性有機珪素化合物を含む電離放射線硬化型樹脂が高屈折率層中に浸透することにより、高屈折率層と低屈折率層との密着性も向上する。ハードコート層の厚みは通常約 3 ~ 20 μm 程度が好ましい。

【0021】上記ハードコート層の硬化には、通常の電離放射線硬化型樹脂の硬化方法、即ち、電子線又は紫外線の照射によって硬化する方法を用いることができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される 50 ~ 1000 KeV、好ましくは 100 ~ 300 KeV のエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、40 メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0022】本発明においては、上記ハードコート層の面に高屈折率層を形成する。高屈折率層は、好ましくは前記電離放射線硬化型樹脂に、高屈折率の金属や金属酸化物の超微粒子を添加した塗工液を塗布及び硬化させて形成する。電離放射線硬化型樹脂に添加する超微粒子は、電離放射線硬化型樹脂 1 重量部当たり約 1 ~ 15 重量部の範囲が好ましい。又、電離放射線硬化型樹脂と超

微粒子とからなる組成物に前記反応性珪素化合物を、前記ハードコート層におけると同様に添加して高屈折率層を形成することによって、高屈折率層と低屈折率層との密着性を更に向上させることができる。或いは離型性フィルム上に高屈折率層用塗工液を塗布及び硬化させた後、該高屈折率層上に前記反応性有機珪素化合物を添加したハードコート層を設け、接着剤等を介して前記透明基材フィルム面に転写することによりハードコート層の面に高屈折率層を形成してもよい。この場合、高屈折率層中に前記反応性有機珪素化合物を添加しなくても、ハードコート層組成物中の前記反応性有機珪素化合物が高屈折率層中に浸透するため、高屈折率層と低屈折率層との密着性が向上する。

【0023】前記高屈折率を有する超微粒子は、その粒径が 5 ~ 50 nm で、屈折率が 1.65 ~ 2.7 程度のものが好ましく、具体的には、例えば、ZnO (屈折率 1.90)、TiO₂ (屈折率 2.3 ~ 2.7)、CeO₂ (屈折率 1.95)、Sb₂O₃ (屈折率 1.71)、SnO₂、ITO (屈折率 1.95)、Y₂O₃ (屈折率 1.87)、La₂O₃ (屈折率 1.95)、ZrO₂ (屈折率 2.05)、Al₂O₃ (屈折率 1.63) 等の微粉末が挙げられる。以上の成分からなる高屈折率層は、以上の成分を適当な溶剤に溶解又は分散させて塗工液とし、この塗工液をハードコート層に直接塗布して硬化させて形成することもできる。上記高屈折率層の硬化には、前記のハードコート層の硬化と同様にして行なうことができる。

【0024】又、高屈折率層の屈折率を更に向上させるために、高屈折率層形成用樹脂組成物中に、高屈折率成分の分子や原子を含んだ樹脂を用いてもよい。前記屈折率を向上させる成分の分子及び原子としては、F 以外のハロゲン原子、S、N、P の原子、芳香族環等が挙げられる。高屈折率層の屈折率の好ましい範囲 1.55 ~ 2.50 である。又、その好ましい厚みは約 30 ~ 200 nm の範囲である。

【0025】次に上記高屈折率層の面に、低屈折率層を形成することにより本発明の反射防止フィルムが得られる。低屈折率層としては、膜厚 0.08 ~ 0.2 μm 程度の MgF₂ や SiO₂ 等の薄膜を蒸着やスパッタリング、プラズマ CVD 法等の気相法により形成する従来公知の方法、或いは SiO₂ ソルを含むソル液から屈折率 1.44 以下の SiO₂ ゲル膜を形成する方法等が挙げられる。本発明においては、低屈折率層は特に SiO₂ からなることが、高屈折率層との密着性がより向上するために好ましい。

【0026】図 2 に示す例は、反射防止フィルムの表面に微細凹凸形状 5 を設けて反射防止フィルムに防眩性を付与したものである。微細凹凸形状の形成は、従来公知のいずれの方法でもよいが、例えば、好ましい方法として、ハードコート層を転写法で形成する場合に、転写材

の基材フィルムとして表面に微細凹凸形状を有するマツトフィルムを用い、該フィルム上にハードコート層用塗工液を塗布及び硬化させ、その後該ハードコート層を、必要に応じて接着剤等を介して前記透明基材フィルム面に転写させ、微細凹凸形状をハードコート層の表面に付与する方法が挙げられる。或いは、転写材であるマツトフィルム上に高屈折率層用塗工液を塗布及び乾燥させた後、該高屈折率層上にハードコート層用塗工液を塗布及び硬化させ、その後必要に応じて接着剤等を介して前記透明基材フィルム面に転写してもよい。

【0027】その他の方法としては、前記透明基材フィルム面にハードコート層用塗工液を塗布及び乾燥させ、その状態で前記の如きマツトフィルムをその樹脂層の面に圧着させ、その状態で樹脂層を硬化させ、次いでマツトフィルムを剥離し、マツトフィルムの微細凹凸形状をハードコート層の表面に転写させる方法が挙げられる。いずれにしても、このような微細凹凸形状を有するハードコート層の表面に形成する高屈折率層及び低屈折率層は薄膜であるので、低屈折率層の表面には上記の微細凹凸形状が現れる。又、マツトフィルム上に予め高屈折率層用塗工液を塗布及び乾燥させた後に、このマツトフィルムの凹凸をハードコート層の表面に転写させてもよい。

【0028】本発明の反射防止フィルムは、以上説明した各層の他に、各種機能を付与するための層を更に設けることができる。例えば、透明基材フィルムとハードコート層との密着性を向上させるために接着層やプライマー層を設けたり、又、ハード性能を向上させるためにハードコート層を複数層とすることができる。上記のように透明基材フィルムとハードコート層との間に設けられるその他の層の屈折率は、透明基材フィルムの屈折率とハードコート層の屈折率の中間の値とすることが好ましい。

【0029】上記他の層の形成方法は、上記のように透明基材フィルム上に、所望の塗工液を直接又は間接的に塗布して形成してもよく、又、透明基材フィルム上にハードコート層を転写により形成する場合には、予め離型フィルム上に形成したハードコート層上に他の層（接着層等）となる塗工液を塗布し、その後、各層が積層された離型フィルムと透明基材フィルムとを、離型フィルムの積層面を内側にしてラミネートし、次いで離型フィルムを剥離することにより、透明基材フィルムに上記各層を転写してもよい。又、本発明の反射防止フィルムの下面には、粘着剤が塗布されていてもよく、この反射防止フィルムは反射防止すべき対象物、例えば、偏光素子に貼着して用いることができる。

【0030】更に、上記ハードコート層上に形成された高屈折率層の上に導電層を設けることができる。導電層の屈折率の範囲は1.65～2.7であり、高屈折率層と同じかそれ以上の屈折率であることが好ましい。又、

その好ましい厚みは約10～150nmの範囲である。導電層の形成方法としては、ITO等の導電性無機材料をスパッタリング等の気相法により形成することができる。この様に気相法により導電層を設ける場合には、導電層の上に形成する低屈折率層も同様に気相法によりSiO₂やMgF₂等から設けることにより、導電層と低屈折率層との密着性はより良好となる。

【0031】導電層の形成方法としては上記の如き気相法その他、粒径5～50nmであるTiO₂やZrO₂等の導電性無機超微粒子と、前記反応性有機珪素化合物とを10～100重量%含有する樹脂成分とを適当な溶剤に溶解又は分散させて塗工液とし、スライドコーティング法により塗工して形成することができる。尚、このときの導電性無機超微粒子と反応性有機珪素化合物との使用割合は重量比で、前者100重量部当たり、後者約5～100重量部の範囲がこのましく、導電性無機超微粒子の使用量が少なすぎると十分な電磁波シールド性や帯電防止性を得ることができず、一方、多すぎると成膜性に劣るので好ましくない。

【0032】又、気相法で設けた導電層を有し、且つSiO₂ゾルを含むゾル液からSiO₂ゲル膜を形成して低屈折率層とする本発明の反射防止フィルムの場合には、転写法により作製することができる。その好ましい形成例としては、転写フィルム上にスライドコーティング法によりSiO₂ゲル膜を形成し、乾燥又は硬化した後、ITOをスパッタリングすることにより導電層を設け、その上に好ましくは反応性有機珪素化合物を含有した高屈折率層用組成物をスライドコーティング法により塗工し、乾燥又は硬化して、更にその上に反応性有機珪素化合物を含有したハードコート層用組成物を塗布及び乾燥して、透明基材フィルムと圧着させた後に硬化させ、最後に転写フィルムを剥離することにより本発明の反射防止フィルムを得ることができる。この様にして作製された反射防止フィルムは、ハードコート層中、又はハードコート層及び高屈折率層中の反応性有機珪素化合物が導電層及び低屈折率層にまで浸透し、各層間の密着性が極めて良好なものとなる。

【0033】以上の如くして得られる本発明の反射防止フィルムは、ワープロ、コンピュータ、テレビ、プラズマディスプレイパネル等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、透明プラスチック類からなるサングラスレンズ、度付メガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラス等の表面の反射防止に有用である。

【0034】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

50 実施例1

高屈折率層用組成物

ZrO₂超微粒子トルエン分散液(商品名:NO.926、住友大阪セメント製、固形分30%) 45部
電離放射線硬化型樹脂(三菱化学製、カルボキシル基含有アクリレート、固形分90%) 2部

ハードコート層用組成物

シリコンハードコート剤(商品名:X-12-2400、信越化学工業製、固形分30%) 10部
熱可塑性アクリル樹脂(カプロラクトン変性DPHA(ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート)、日本化薬製、固形分100%) 5部
トルエン 5部

【0035】上記高屈折率層用組成物を離型フィルム(PET、ルミラーT-60、東レ製、厚さ50μm)上に乾燥時の膜厚が75nmになるようにスライドコートにて塗工し、320mJの紫外線を照射してハーフキュアする。更に該高屈折率層の上に上記ハードコート層用組成物を乾燥時の膜厚が5μmとなるようにスリット*

*リバースコートにより塗工し、加速電圧175KeV、10Mradで電子線照射を行って塗膜を硬化させて高屈折率層及びハードコート層を形成した。このハードコート層の表面に下記組成の2液型熱硬化性ウレタン系接着剤を乾燥時の膜厚が3~20μmになるように塗工して接着層を形成した。

接着剤組成(Tg43℃)

LX660(大日本インキ製) 4部
KW75(大日本インキ製、芳香族系ポリイソシアネート) 1部
酢酸エチル 16部

【0036】次に透明基材フィルムとしてTACフィルム(トリアセチルセルロースフィルム)(FT-UV-80、富士写真フィルム製、厚さ80μm)を上記接着層を介してラミネートし、40℃で3日以上エージングして接着させた。接着後前記離型フィルムを剥離して、高屈折率層及びハードコート層をTACフィルムに転写した。この高屈折率層上に低屈折率層としてSiO_x膜※

※をプラズマCVD法により厚さ100nmになるように形成し、本発明の反射防止フィルムとした。

【0037】実施例2

下記の高屈折率層用組成物及びハードコート層用組成物を使用した以外は実施例1と同様にして本発明の反射防止フィルムを得た。

高屈折率層用組成物

ZrO₂超微粒子トルエン分散液(商品名:NO.926、住友大阪セメント製、固形分30%) 45部
電離放射線硬化型樹脂(カルボキシル基含有アクリレート、三菱化学製、固形分90%) 2部
シリコンハードコート剤(商品名:X-12-2400、信越化学工業製、固形分30%) 1部

ハードコート層用組成物

シリコンハードコート剤(商品名:X-12-2400、信越化学工業製、固形分30%) 12部
HX220(化学名:カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、日本化薬製、固形分100%) 5部
トルエン 5部

【0038】実施例3高屈折率層用組成物

ZrO₂超微粒子トルエン分散液(商品名:NO.926、住友大阪セメント製、固形分30%) 45部
電離放射線硬化型樹脂(カルボキシル基含有アクリレート、三菱化学製、固形分90%) 2部
シリコンハードコート剤(商品名:X-12-2400、信越化学工業製、固形分30%) 3部

ハードコート層用組成物

13

シリコンハードコート剤（商品名：X-12-2400、信越化学工業製、固形分30%）
 HX220（日本化薬製、固形分100%）
 トルエン

14

10部
 5部
 5部

【0039】離型フィルムとしてマツPETフィルム（商品名：ルミラーE06、東レ製、厚さ25 μ m）を使用し、その上に乾燥時の膜厚が75nmになるように上記高屈折率層用組成物をスライドコートにて塗工し、320mJの紫外線を照射してハーフキュアする。更に該高屈折率層の上に上記ハードコート層用組成物を乾燥時の膜厚が5 μ mとなるようにスリットリバースコート*

*により塗工し、加速電圧175KeV、10Mradで電子線照射を行って塗膜を硬化させて高屈折率層及びハードコート層を形成した。このハードコート層の表面に下記組成の2液型熱硬化性ウレタン系接着剤を乾燥時の膜厚が3~20 μ mになるように塗工して接着層を形成した。

接着剤組成 (Tg43℃)

LX660（大日本インキ製） 4部
 KW75（大日本インキ製、芳香族系ポリイソシアネート） 1部
 酢酸エチル 16部

【0040】次に透明基材フィルムとしてTACフィルム（FT-UV-80、富士写真フィルム製、厚さ80 μ m）を上記接着層を介してラミネートし、40℃で3日以上エージングして接着させた。接着後前記離型フィルムを剥離して、防眩性高屈折率層及びハードコート層※20

※をTACフィルムに転写した。この高屈折率層上に低屈折率層としてSiO₂膜を真空蒸着法により厚さ100nmになるように形成し、本発明の防眩性を有するノングレア反射防止フィルムを得た。

【0041】実施例4

高屈折率層用組成物

ZrO₂超微粒子トルエン分散液（商品名：NO.926、住友大阪セメント製、固形分30%） 45部
 シリコンハードコート剤（商品名：X-12-2400、信越化学工業製、固形分30%） 6部

ハードコート層用組成物

シリコンハードコート剤（商品名：X-12-2400、信越化学工業製、固形分30%） 10部
 熱可塑性アクリル樹脂（カプロラクトン変性DPHA（ジベンタエリスリトルヘキサアクリレート）、日本化薬製、固形分100%） 5部
 MEK（メチルエチルケトン） 5部

【0042】上記高屈折率層用組成物を離型フィルム（PET、ルミラーT-60、東レ製、厚さ50 μ m）上に乾燥時の膜厚が75nmになるようにスライドコートにて塗工し、320mJの紫外線を照射してハーフキュアする。更に該高屈折率層の上に上記ハードコート層用組成物を乾燥時の膜厚が5 μ mとなるようにスリット★

★リバースコートにより塗工し、加速電圧175KeV、10Mradで電子線照射を行って塗膜を硬化させて高屈折率層及びハードコート層を形成した。このハードコート層の表面に下記組成の2液型熱硬化性ウレタン系接着剤を乾燥時の膜厚が3~20 μ mになるように塗工して接着層を形成した。

接着剤組成 (Tg43℃)

LX660（大日本インキ製） 4部
 KW75（大日本インキ製、芳香族系ポリイソシアネート） 1部
 酢酸エチル 16部

【0043】次に透明基材フィルムとしてTACフィルム（FT-UV-80、富士写真フィルム製、厚さ80 μ m）を上記接着層を介してラミネートし、40℃で3日以上エージングして接着させた。接着後前記離型フィルムを剥離して、高屈折率層及びハードコート層をTACフィルムに転写した。この高屈折率層上に導電層としてITOをスパッタリング法により乾燥時の膜厚が100nmになるように形成した。更にその上に、低屈折率☆

☆層としてSiO₂膜を真空蒸着法により、乾燥時の膜厚が100nmになるように形成し、本発明の反射防止フィルムとした。

【0044】比較例1

下記の高屈折率層用組成物及びハードコート層用組成物を使用した以外は実施例1と同様にして比較例の反射防止フィルムを得た。

高屈折率層用組成物

15

ZrO₂ 超微粒子トルエン分散液（商品名：N.O. 926、住友大阪セメント製、固形分30%） 45部

電離放射線硬化型樹脂（カルボキシル基含有アクリレート、三菱化学製、固形分90%） 2部

ハードコート層用組成物

EXG-40-9（化学名：ポリマー含有多官能アクリレート、大日精化製、固形分60%） 5部

MEK 5部

【0045】比較例2下記の高屈折率層用組成物及びハードコート層用組成物を使用した以外は実施例3と同様*10にして比較例の反射防止フィルムを得た。

高屈折率層用組成物

ZrO₂ 超微粒子トルエン分散液（商品名：N.O. 926、住友大阪セメント製、固形分30%） 45部

電離放射線硬化型樹脂（カルボキシル基含有アクリレート、三菱化学製、固形分90%） 2部

ハードコート層用組成物

熱可塑性アクリル樹脂（ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、商品名：KAYARAD DPHA、日本化薬製、固形分100%） 5部

MEK 10部

【0046】比較例3 20※を使用したこと以外は実施例4と同様にして比較例の反射防止フィルムを得た。

ZrO₂ 超微粒子トルエン分散液（商品名：N.O. 926、住友大阪セメント製、固形分30%） 45部

熱可塑性アクリル樹脂（カプロラクトン変性DPHA（ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート）、日本化薬製、固形分100%） 2部

ハードコート層用組成物

熱可塑性アクリル樹脂（ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、DPHA、日本化薬製、固形分100%） 5部

MEK（メチルエチルケトン） 10部

【0047】【評価試験】得られた実施例及び比較例の各反射防止フィルムについて、以下に示す評価試験を行った。その結果を表1に示す。

【評価方法及び評価基準】

1. 鉛筆硬度試験

JIS K5400に示された試験方法及び評価基準に従った。

2. 反射率（%）

分光光度計にて測定した反射防止フィルムの最低反射率（%）を本評価における反射率とした。

【0048】3. 密着性A

基盤目クロスカットによるテープ剥離試験を連続5回行った時の低屈折率層の初期密着性の結果を本評価におけ

る密着性Aとした。

4. 密着性B

100℃dry、500hの耐熱試験後、基盤目クロスカットによるテープ剥離試験を連続5回行った時の低屈折率層の密着性の結果を本評価における密着性Bとした。

5. 密着性C

65℃、95%RH、500hの耐湿熱試験後、基盤目クロスカットによるテープ剥離試験を連続5回行った時の低屈折率層の密着性の結果を本評価における密着性Cとした。

【0049】表1：評価結果

17

18

	鉛筆硬度	反射率 (%)	密着性 A	密着性 B	密着性 C
実施例 1	2H	0.5	100/100	100/100	100/100
実施例 2	2H	0.5	100/100	100/100	100/100
実施例 3	2H	0.8	100/100	100/100	100/100
実施例 4	2H	0.5	100/100	100/100	100/100
比較例 1	2H	0.5	0/100	20/100	0/100
比較例 2	2H	0.8	0/100	40/100	0/100
比較例 3	2H	0.5	0/100	0/100	0/100

【0050】

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば、反射防止フィルムのハードコート層及び／又は高屈折率を、反応性有機珪素化合物を含有する電離放射線硬化型樹脂を主体として形成することによって、光学機能性膜である高屈折率層及び低屈折率層がハードコート層に対して優れた密着性を有する反射防止フィルムを、高価で複雑な設備等を使用することなく経済的に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の反射防止フィルムの 1 例の断面を説明する図。

【図 2】 本発明の反射防止フィルムの他の例の断面を*

* 説明する図。

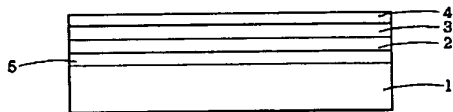
【図 3】 本発明の導電層を有する反射防止フィルムの 1 例の断面を説明する図。

【図 4】 本発明の導電層を有する反射防止フィルムの他の例の断面を説明する図。

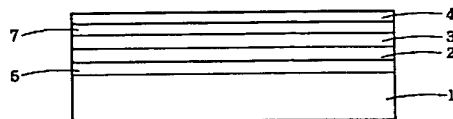
【符号の説明】

- 1：透明基材フィルム
- 2：ハードコート層
- 3：高屈折率層
- 4：低屈折率層
- 5：接着層又はプライマー層
- 6：微細凹凸形状
- 7：導電層

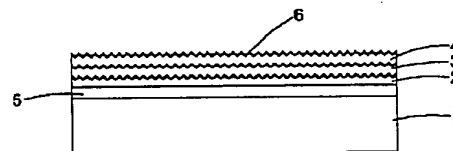
【図 1】



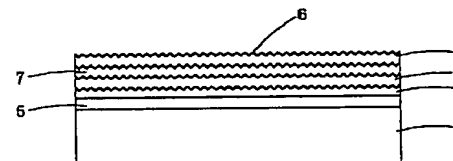
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶C 2 3 C 14/08
14/10

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 C 14/08
14/10

技術表示箇所

D